

## 明 細 書

### ディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置と分析方法 技術分野

[0001] 本発明は大気浮遊粒子状物質中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置と分析方法、特に、ディーゼルエンジンから排出されるディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置と分析方法に関する。

### 背景技術

[0002] ディーゼルエンジンの排気中に含まれるディーゼル粒子は燃料や潤滑油の未燃成分が凝縮、凝集したものであり、有機溶媒に溶解する有機可溶性成分(以下SOFと略す)と、有機溶媒には溶解しない硫酸塩及び硝酸塩、元素状炭素、金属等の不溶性成分(以下ISOFと略す)が複雑に混合している集合体である。また、その組成については燃料や潤滑油、エンジン種類、運転条件等といった様々な影響を強く受けることが知られている。ジニトロアレーン等のニトロ多環芳香族炭化水素は、ディーゼル粒子中のSOFの中に含まれており、非常に微量でありながら、その発癌性の高さから、ベンゾ(a)ピレンに続いて、近年その分析方法が研究されている。

[0003] 代表的なニトロ多環芳香族炭化水素の分析法には、SOF分離の為の有機溶媒による抽出や分析感度を向上させるための濃縮・乾固、高速液体クロマトグラフー蛍光検出器や高速液体クロマトグラフー化学発光検出器等で高感度に検出するための前処理工程が開示されている(特許文献1参照)。

[0004] 特許文献2は、ジニトロアレーンを含む試料を導入する試料導入部と、試料導入部の後段に設け、ジニトロアレーンを還元する活性水素誘発型の金属触媒カラムと、前記金属触媒カラムの後段に設け、還元された成分を分離する液体クロマトグラフ用分離カラムと、分離カラム後段で分離還元成分を検出する検出部とからなるジニトロアレーン分析装置を開示する。

[0005] 特許文献3は、含窒素有機物を還元する還元カラムと、前記含窒素有機物を分離する分離カラムと、前記還元及び分離された含窒素有機物に、これを化学発光させて検出し得るように化学発光用の反応試薬を加える手段と、前記還元カラムを90〜1

50℃に設定する手段とを含み、前記含窒素有機物を前記90～150℃の温度で還元する含窒素有機物分析装置を開示している。

そして、還元カラムは前記分離カラムの後段に配置され、還元カラムは白金黒還元カラムが使用されている。

[0006] 特許文献1:特開2000-249633号公報

特許文献2:特開平7-253420号公報

特許文献3:特開2001-21497号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] ディーゼル粒子中に微量しか存在しないニトロ多環芳香族炭化水素の分析法において、蛍光検出によるものの感度は低く、定量分析が困難と言われてきた。一般的に蛍光検出によるものの感度は、化学発光検出によるものの感度の10分の1と言われてきた。特に、ニトロ多環芳香族炭化水素を蛍光物質であるアミノ多環芳香族炭化水素に還元する還元カラムの還元効率が悪いことが大きな要因であった。しかし、化学発光検出においても、2系統の緩衝液の作製や管理が煩雑であり、そのため作業時間も長くなる上に、緩衝液のための反応ポンプ、反応槽、反応コイルなどの装置が追加され、試験装置が複雑になる問題もあった。

そこで本発明では、ニトロ多環芳香族炭化水素を迅速、かつ高感度に分析できる高速液体クロマトグラフ-蛍光検出器分析方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 上述した課題を解決するために、本発明は、基本的手段として、ニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置であって、ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離する分離カラムと、分離されたニトロ多環芳香族炭化水素をアミノ化する還元カラムと、蛍光検出器と、を備える。

発明の効果

[0009] 本発明は、以上のように、ディーゼルエンジンの排気に含まれるディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素を効率良く、かつ高精度に分析する装置と方法を提供

することができる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施例を示すフロー図

[図2]分離状態を示すクロマトグラフ

## 発明を実施するための最良の形態

[0011] 図1は本発明によるディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置と分析方法の実施例を示す説明図である。

全体を符号1で示す分析装置は、メタノールの供給装置10、脱気装置11、供給ポンプ13を有し、脱気されたメタノールを混合槽20へ送る。同様に水の供給装置15、脱気装置16、ポンプ17を有し、脱気された水を混合槽20へ送る。

混合槽20で定量に混合されたメタノール水はオートサンプラー120へ送り込まれる。

[0012] 一方、分析対象であるディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の試料は、以下に説明する処理工程により準備される。

ステップS10で、直径70mmのテフロン(商標登録)コーティングフィルタの初期重量秤量を行う。

次にステップS11で、ディーゼル粒子を70mmのテフロンコーティングフィルタ上に捕集し、温度25度、湿度50%RHの恒温室に少なくとも2時間以上入れてから粒子重量を秤量する。

[0013] ステップS12で、そのフィルタを抽出ガラス容器に入る大きさにまるめて、ニッケルワイヤでほどけないようにしばり再秤量を行う。

ステップS13で、有機溶媒であるジクロロメタンを用いたソックスレ抽出を8時間以上行い、SOFを分離する。

ステップS14で、抽出液を濃縮装置用ガラス管に移し替えて、減圧溶媒濃縮装置に設置し、約1時間半で乾固させる。(残ったフィルタは、乾燥し、抽出した粒子重量を秤量する。)

[0014] ステップS15で、高速液体クロマトグラフィー用のメタノール溶媒一定量(約0.5ml)で溶解した後、アルミホイルを蓋代わりに用いて、超音波発生装置内水浴に遠沈管

の容液が入った部分を浸せきさせながら、2〜3分間超音波を発生させることにより、乾固したSOFを完全溶解させる。

- [0015] 上述した前処理で完全溶解されたSOFは、分離装置100へ送られてニトロ多環芳香族炭化水素と、他の多環芳香族とを分離し、ニトロ多環芳香族炭化水素の試料110を得る。

このニトロ多環芳香族炭化水素を高速液体クロマトグラフのオートサンプラー120へ移送される。

- [0016] オートサンプラー120から送り出された試料は、恒温槽132により約40℃に保温してある分離カラム130で、1-ニトロピレン、1, 3-ジニトロピレン、1, 6-ジニトロピレン、1, 8-ジニトロピレンの4つの物質のニトロ多環芳香族炭化水素に分離される。この分離カラム130は、シリカゲル/C8カラムが使用される。

- [0017] 次に、このニトロ多環芳香族炭化水素を恒温槽142により約80℃に保温してある還元カラム140へ送り、ニトロ多環芳香族炭化水素をアミノ多環芳香族炭化水素に還元する。

この還元カラム140は、アルミナ/Pt-Rh還元カラムが使用される。

- [0018] この2つのカラムだけで、ニトロ多環芳香族炭化水素の上記4成分は分離し、蛍光検出器160による検出が可能となる。蛍光検出器160により得られたデータは、データ処理装置170に送られて、処理される。

ニトロ多環芳香族炭化水素の上記4成分を含んだ標準物質を用いて確認したところ、図2に示すように、上記4成分を分離・検出することを確認した。また上記4成分の含有量を変化させた標準物質において、定量的にも高精度で測定できることを確認した。

しかし、ディーゼル排ガス中にはニトロ多環芳香族炭化水素の上記4成分の保持時間と重なってしまう妨害成分があり、そのままでは定量するのが困難な場合がある。

- [0019] そこで、還元カラム140を通した後に恒温槽152により約50℃に保温してある逆相カラム(ODSカラム)150を通してさらに分離することにより、目的の上記4成分が妨害成分と重ならなくなり、蛍光検出器160およびデータ処理装置170による検出・定量が可能となる。

[0020] なお、分離カラム130からODS分析カラム150の配列は、この配列に限らず、互に入れ換えることができる。

#### 産業上の利用可能性

[0021] 本発明は以上のように、ディーゼルエンジンの排気中に含まれるニトロ多環芳香族炭化水素を高精度で分析することができるので、ディーゼルエンジンの排気の浄化技術の向上に利用することができる。

#### 符号の説明

- [0022] 1 ニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置
- 100 ニトロ多環芳香族炭化水素と他の多環芳香族炭化水素の分離装置
  - 110 試料
  - 120 オートサンプラー
  - 130 分離カラム
  - 140 還元カラム
  - 150 ODS分析カラム
  - 160 蛍光検出器
  - 170 データ処理装置

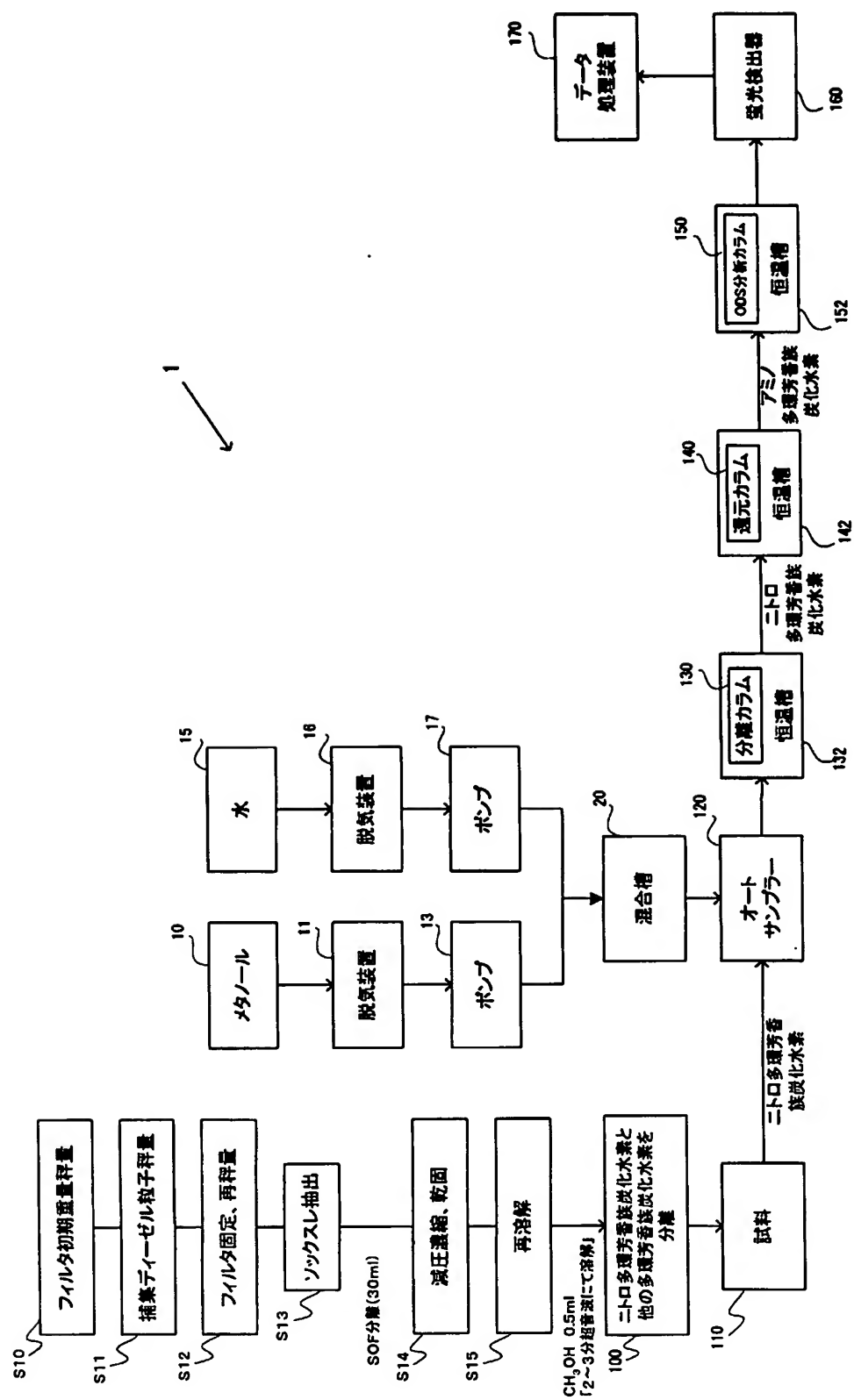
## 請求の範囲

- [1] ニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置であって、  
ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離する分離カラムと、  
分離されたニトロ多環芳香族炭化水素をアミノ化する還元カラムと、  
蛍光検出器と、  
を備えるニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置。
- [2] ニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置であって、  
ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離する分離カラムと、  
分離されたニトロ多環芳香族炭化水素をアミノ化する還元カラムと、  
検出物質中の妨害成分を分離する分析カラムと、  
蛍光検出器と、  
を備えるニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置。
- [3] 分離カラムは、シリカゲル／C8カラムであることを特徴とする請求項1または2に記載のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置。
- [4] 還元カラムが、アルミナ／Pt-Rh還元カラムであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置。
- [5] ニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法であって、  
ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離カラムを用いて分離する工程と、  
分離されたニトロ多環芳香族炭化水素を還元カラムを用いてアミノ化する工程と、  
蛍光検出する工程と、  
を備えるニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法。
- [6] ニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法であって、  
ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離カラムを用いて分離する工程と、  
分離されたニトロ多環芳香族炭化水素を還元カラムを用いてアミノ化する工程と、  
検出物質中の妨害成分を分離する工程と、  
蛍光検出する工程と、  
を備えるニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法。
- [7] 分離カラムは、シリカゲル／C8カラムであることを特徴とする請求項5または6に記載

載のニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法。

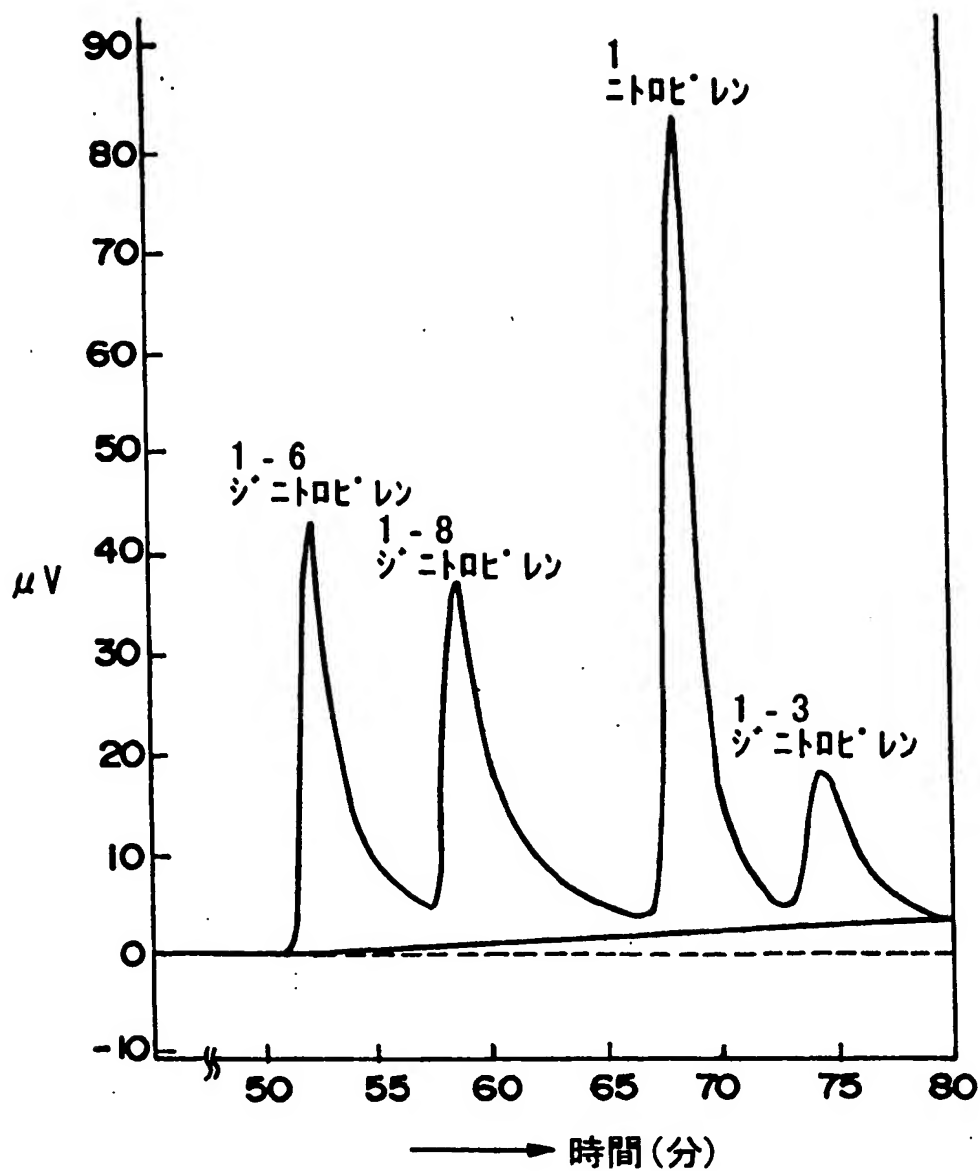
- [8] 還元カラムは、アルミナ／Pt-Rh還元カラムであることを特徴とする請求項5または6に記載のニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法。

[図1]





[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009815

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G01N30/84, G01N30/74, G01N30/48, G01N31/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G01N30/84, G01N30/74, G01N30/48, G01N31/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyō Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Cas-Online

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-344479 A (Nippon Bunko Kabushiki Kaisha), 14 December, 1999 (14.12.99), (Family: none)	1-8
X	Hang Li, Determination of mono- and di-nitro polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line reduction and high-performance liquid chromato- graphy with chemiluminescence detection, Journal of Chromatography A, Vol.664, pages 177 to 182, 01 April, 1994 (01.04.94)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 July, 2004 (28.07.04)

Date of mailing of the international search report  
31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/009815

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> G01N 30/84 G01N 30/74 G01N 30/48 G01N 31/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> G01N 30/84 G01N 30/74 G01N 30/48 G01N 31/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Cas-Online

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-344479 A(日本分光株式会社)1999.12.14 (ファミリー無し)	1-8
X	Hang Li, Determination of mono- and di-nitro polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line reduction and high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection, Journal of Chromatography A, vol.664, p.177-182, 1994.04.01	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.07.2004

国際調査報告の発送日

31.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 宮澤 浩

2 J 9407

電話番号 03-3581-1101 内線 3251